



高等学校理工类课程学习辅导书

物理化学题解

第二版

杨永华 夏宝辉
杨 桦 郭玉鹏 编

高等教育出版社



高等学校理工类课程学习辅导书

物理化学题解

第二版

杨永华 夏宝辉
杨 桦 郭玉鹏 编



高等教育出版社·北京

内容简介

本书是杨永华主编《物理化学》(第二版)(高等教育出版社,2017年4月出版)的配套教学参考书。全书分主教材习题解答与吉林大学硕士研究生入学考试物理化学试题及解答两部分。习题解答包括:统计热力学基础、热力学第一定律及应用、热力学第二定律、热力学在多组分系统中的应用、相平衡、化学平衡、化学动力学基础、基元反应速率理论与几种特殊反应的动力学、电化学、界面现象与胶体分散系统等10章。每章先给出基本公式,然后是习题解答,对主教材中的全部习题均做了解答。最后,本书还提供了吉林大学近7年来硕士研究生入学考试的物理化学试题及解答。

本书可作为综合性大学、师范院校、工科院校及其他高校的本科生学习物理化学课程和考研复习时的参考书,也可供从事化学及相关专业教学和科研工作人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学题解 / 杨永华等编.--2版.--北京:
高等教育出版社,2017.8
ISBN 978-7-04-047969-0
I. ①物… II. ①杨… III. ①物理化学-高等学校-
题解 IV. ①O64-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 153814 号

策划编辑 李颖	责任编辑 鲍浩波	封面设计 李小璐	版式设计 马敬茹
插图绘制 杜晓丹	责任校对 刘春萍	责任印制 赵义民	

WULIHUAXUE TIJIE

出版发行	高等教育出版社	网 址	http://www.hep.edu.cn
社 址	北京市西城区德外大街4号		http://www.hep.com.cn
邮政编码	100120	网上订购	http://www.hepmall.com.cn
印 刷	中国农业出版社印刷厂		http://www.hepmall.com
开 本	787mm×1092mm 1/16		http://www.hepmall.cn
印 张	24.5	版 次	2012年5月第1版
字 数	600千字		2017年8月第2版
购书热线	010-58581118	印 次	2017年8月第1次印刷
咨询电话	400-810-0598	定 价	44.20元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 47969-00

第二版前言

本书是杨永华主编《物理化学》(第二版)(高等教育出版社,2017年4月)的配套教学参考书。考虑到习题演算对广大本科生学习物理化学课程的重要性,以及与日俱增的硕士研究生报考者的需求,本版内容仍包括主教材习题解答与吉林大学硕士研究生入学考试物理化学试题及解答两部分。与第一版相比,此次修订主要体现在以下几方面:

1. 对各章原有习题进行精选,保留了基本的、典型的、综合性的题目。删除一些类型重复和演算后收效不大的习题。
2. 对保留的题目,重新进行了核对验算,更正了第一版中的不完善或错误之处。
3. 增补了少量新的综合性的题目。
4. 每章的习题总量有所减少,全书篇幅缩减约五分之一。
5. 硕士研究生入学考试试题及解答部分,删除了较早年份的考题,仅收录了2011—2017年的试题。

参加本书编写工作的有杨永华、夏宝辉、杨桦及郭玉鹏等。

由于编者学识有限,书中难免有不当和错误之处,恳请读者指正。

编 者

2017年2月于长春

目 录

第一章 统计热力学基础	1	一、基本公式	206
一、基本公式	1	二、习题解答	208
二、习题解答	4	第八章 基元反应速率理论与几种特殊 反应的动力学	260
第二章 热力学第一定律及应用	26	一、基本公式	260
一、基本公式	26	二、习题解答	263
二、习题解答	28	第九章 电化学	290
第三章 热力学第二定律	66	一、基本公式	290
一、基本公式	66	二、习题解答	293
二、习题解答	71	第十章 界面现象与胶体分散系统	330
第四章 热力学在多组分系统中的 应用	114	一、基本公式	330
一、基本公式	114	二、习题解答	333
二、习题解答	119	吉林大学硕士研究生入学考试物理化学 试题及解答(2011—2017 年)	351
第五章 相平衡	142	2011 年试题及解答	351
一、基本公式	142	2012 年试题及解答	356
二、习题解答	144	2013 年试题及解答	362
第六章 化学平衡	169	2014 年试题及解答	367
一、基本公式	169	2015 年试题及解答	373
二、习题解答	172	2016 年试题及解答	378
第七章 化学动力学基础	206	2017 年试题及解答	382

第一章 统计热力学基础

一、基本公式

统计力学的基本假设

等概率原理

$$P_i = \frac{1}{\Omega} \qquad \sum_i P_i = 1$$

宏观量是微观量的平均值原理

$$F = \langle f \rangle = \sum_{i=1}^{\Omega} f_i P_i = \frac{1}{\Omega} \sum_{i=1}^{\Omega} f_i$$

能级公式

三维平动子

$$\epsilon_t = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$
$$n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$$

刚性转子

$$\epsilon_r = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \qquad J = 0, 1, 2, \dots$$

$$I = \mu r^2 \qquad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

一维谐振子

$$\epsilon_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu \qquad v = 0, 1, 2, \dots$$

能级分布

某一种分布的微观状态数

可别粒子系	等同粒子系	费米-狄拉克系统	玻色-爱因斯坦系统
$W_D = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad W_D = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad W_D = \prod_i \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!} \quad W_D = \prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!}$			

各种可能分布的总微观状态数

$$\Omega = \sum_{\mathbf{D}} W_{\mathbf{D}} = N! \sum_{(U, N)} \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

$$\Omega = \sum_{\mathbf{D}} \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad \Omega = \sum_{(U, N)} \prod_i \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!} = \sum_{\mathbf{D}} \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

(当 $g_i \gg n_i$ 时)

玻耳兹曼分布定律

$$\frac{n_i^*}{N} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{q}$$

量子统计

费米-狄拉克系统

$$n_i^* = \frac{g_i}{e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} + 1}$$

玻色-爱因斯坦系统

$$n_i^* = \frac{g_i}{e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} - 1}$$

$$\beta = -\frac{1}{kT}$$

玻耳兹曼分布定律的其他形式

两个能级上粒子数之比

$$\frac{n_i^*}{n_j^*} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{g_j e^{-\epsilon_j/kT}}$$

若规定最低能级的 $\epsilon_0 = 0$, 则任一能级与最低能级粒子数 (n_0^*) 的关系为

$$n_i^* = n_0^* e^{-E_i/RT} \quad E_i = L\epsilon_i$$

重力场中粒子的分布

$$n_i^* = n_0^* e^{-mgh/kT} \quad \text{或} \quad p = p_0 e^{-mgh/kT}$$

配分函数

粒子配分函数的定义

$$q = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} = \sum_j e^{-\epsilon_j/kT}$$

(i ——能级, j ——量子态)

配分函数的因子分解

$$q = q_t q_r q_v q_e q_n = q_t q_{\text{int}}$$

能量零点选择对配分函数的影响

规定基态能量为零 $q_0 = \sum_i g_i e^{-(\epsilon_i - \epsilon_0)/kT}$

规定基态能量为 ϵ_0 (公共能量零点) $q = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}$

关系 $q = e^{-\epsilon_0/kT} q_0$

配分函数的求算

核自旋运动配分函数(规定核基态能量为零时)

$$q_{0,n} = g_{0,n} = 2I + 1$$

电子运动配分函数(规定电子基态能量为零时)

$$q_{0,e} = g_{0,e} = 2j + 1 \quad (\text{对单原子分子})$$

平动配分函数

$$\begin{aligned} q_t &= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} L \quad (\text{一维}) \\ &= \frac{2\pi mkT}{h^2} A \quad (\text{二维}) \\ &= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (\text{三维}) \\ &= \left(\frac{2\pi MRT}{h^2 L^2} \right)^{3/2} V_m \quad (\text{三维}) \end{aligned}$$

转动配分函数

线型

$$q_r = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} = \frac{T}{\sigma \Theta_r} \quad \Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik}$$

非线性型

$$\begin{aligned} q_r &= \frac{8\pi^2 (2\pi kT)^{3/2}}{\sigma h^3} (I_x I_y I_z)^{1/2} \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{T^3}{\Theta_x \Theta_y \Theta_z} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

振动配分函数

双原子分子

$$q_v = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} = \frac{e^{-\Theta_v/2T}}{1 - e^{-\Theta_v/T}}$$

$$q_{0,v} = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_v/T}} \quad (\text{振动基态能量为零时})$$

$$\Theta_v = \frac{h\nu}{k} = \frac{hc}{k} \sigma$$

多原子分子

$$q_v = \prod_{i=1}^{(3n-5)} \frac{e^{-\Theta_{v,i}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{v,i}/T}} \quad \begin{array}{l} \text{线型 } i=1, 2, \dots, 3n-5 \\ \text{非线型 } i=1, 2, \dots, 3n-6 \end{array}$$

$$q_{0,v} = \prod_{i=1}^{(3n-5)} \frac{1}{e^{-\Theta_{v,i}/T}} \quad (\text{振动基态能量为零时})$$

分子的全配分函数

单原子分子 $q_0 = q_{0,n} q_{0,e} q_{0,t} = g_{0,n} g_{0,e} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$

双原子分子 $q_0 = q_{0,n} q_{0,e} q_{0,r} q_{0,v} q_{0,t}$

$$= g_{0,n} g_{0,e} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \frac{T}{\sigma \Theta_r} \frac{1}{1 - e^{-\Theta_v/T}}$$

多原子分子 $q_0 = g_{0,n} g_{0,e} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \frac{T}{\sigma \Theta_r} \prod_{i=1}^{(3n-5)} \frac{1}{1 - e^{-\Theta_{v,i}/T}}$

二、习题解答

1. 已知三维平动子的能级公式为

$$\epsilon_t = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

若令 $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = k^2$, 问当 $k=3$ 和 6 时, 能级简并度 g_t 各为多少? 在 k 等于 3 和 6 ($\epsilon_3 \leq \epsilon_t \leq \epsilon_6$) 的范围内, 共有多少个能级和平动运动状态?

[解] 当 $k=3$ 时,

$$k^2 = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 9$$

n_1	n_2	n_3	
1	2	2	$g_t = 3$
2	2	1	
2	1	2	

$$\epsilon_3 = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} \times 9$$

当 $k=6$ 时,

$$k^2 = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 36$$

n_1	n_2	n_3	
2	4	4	$g_t = 3$
4	4	2	
4	2	4	

$$\epsilon_6 = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} \times 36$$

当 $\epsilon_3 \leq \epsilon_t \leq \epsilon_6$,

能级	n_1	n_2	n_3	k^2	状态数
ϵ_3	1	2	2	9	3
	1	2	3	14	6
	1	2	4	21	6

	1	2	5	30	6
	1	1	3	11	3
	1	1	4	18	3
	1	1	5	27	3
	1	3	3	19	3
	1	3	4	26	6
	1	3	5	35	6
	1	4	4	33	3
能级	n_1	n_2	n_3	k^2	状态数
	2	2	2	12	1
	2	2	3	17	3
	2	2	4	24	3
	2	2	5	33	3
	2	3	3	22	3
	2	3	4	29	6
	3	3	3	27	1
	3	3	4	34	3
ϵ_6	2	4	4	36	3

能级由 ϵ_3 到 ϵ_6 共有 20 个能级, 去掉能级 ϵ_3 、 ϵ_6 及两组简并能级 ($k^2=27, k^2=33$) 后, 在 $\epsilon_3 \sim \epsilon_6$ 范围内共有能级 16 个, 平动子的运动状态数为 74。

2. 若取双原子分子的转动惯量 $I=10 \times 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$, 则其第三、第四转动能级的能量间隔 $\Delta\epsilon_r$ 等于多少?

$$[\text{解}] \quad \epsilon_r = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad J=0, 1, 2, \dots$$

第三能级 $J=2$, 第四能级 $J=3$ 。

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon_r &= [3(3+1) - 2 \times (2+1)] \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2}{8 \times (3.14)^2 \times 10 \times 10^{-40} \times 10^{-7} \text{ kg} \cdot \text{m}^2} \\ &= 3.34 \times 10^{-22} \text{ J} \end{aligned}$$

3. 已知运动于边长为 10 cm 的立方容器中的氮气分子的质量 $m=4.65 \times 10^{-23} \text{ g}$, 转动惯量 $I=13.9 \times 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$, 振动波数 $\sigma=2360 \text{ cm}^{-1}$ 。试验算 N_2 的两个最低相邻能级的能量间隔为 $\Delta\epsilon_t \approx 1 \times 10^{-19} kT$, $\Delta\epsilon_r \approx \frac{1}{100} kT$, $\Delta\epsilon_v \approx 10 kT$ (T 取室温 300 K)。

[解] (1) 平动

$$\begin{aligned} \epsilon_t &= \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \\ \epsilon_1 &= \frac{h^2}{8mV^{2/3}} \times 3 \quad \epsilon_2 = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} \times 6 \\ \Delta\epsilon_t &= \frac{h^2}{8mV^{2/3}} \times (6-3) = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2}{8 \times 4.65 \times 10^{-26} \text{ kg} \times 10^{-2} \text{ m}^2} \times 3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= 3.54 \times 10^{-40} \text{ J} \\
 &\approx 1 \times 10^{-19} kT \\
 &(kT = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K} = 4.14 \times 10^{-21} \text{ J})
 \end{aligned}$$

(2) 转动

$$\begin{aligned}
 \epsilon_r &= J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad J=0, 1, 2, \dots \\
 \Delta\epsilon_r &= [1(1+1) - 0] \frac{h^2}{8\pi^2 I} = \frac{h^2}{4\pi^2 I} \\
 &= \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2}{4 \times (3.14)^2 \times 13.9 \times 10^{-40} \times 10^{-3} \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^2} \\
 &= 8.01 \times 10^{-23} \text{ J} \\
 &\approx 2.0 \times 10^{-2} kT = \frac{2}{100} kT
 \end{aligned}$$

(3) 振动

$$\begin{aligned}
 \epsilon_v &= \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad v=0, 1, 2, \dots \\
 \Delta\epsilon_v &= h\nu = hc\sigma \\
 &= 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 2.9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \times 2360 \times 10^2 \text{ m}^{-1} \\
 &= 4.69 \times 10^{-20} \text{ J} \\
 &\approx 10 kT
 \end{aligned}$$

4. 从 HCl 分子光谱中的转动谱线, 测出两相邻谱线间波数差为 20.83 cm^{-1} , 求 HCl 分子中原子间距离 r 。

【解】 先由转动能级公式求出转动惯量 I , 再由此求出核间距 r 。

初始状态 J 的转动能量

$$\epsilon_J = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

改变后状态 J' 的转动能量

$$\epsilon_{J'} = (J+1)(J+2) \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

两相邻谱线间的能量差

$$\Delta\epsilon_r = \epsilon_{J'} - \epsilon_J = \frac{h^2(J+1)}{4\pi^2 I}$$

且 $\Delta\epsilon_r = h\nu = hc\sigma$, 代入上式得

$$\sigma = \frac{h(J+1)}{4\pi^2 I c}$$

两相邻谱线间的波数差

$$\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1 = \frac{h}{4\pi^2 I c}$$

即

$$I = \frac{h}{4\pi^2 c \Delta\sigma}$$

或

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 = \frac{h}{4\pi^2 c \Delta\sigma}$$

$$m_1 = \frac{1.008 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1.674 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$m_2 = \frac{35.5 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 5.895 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

代入上式得

$$r^2 = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times (1.674 \times 10^{-27} + 5.895 \times 10^{-26}) \text{ kg}}{4 \times (3.14)^2 \times 2.9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \times 2083 \text{ m}^{-1} \times 1.674 \times 10^{-27} \text{ kg} \times 5.895 \times 10^{-26} \text{ kg}}$$

$$= 1.653 \times 10^{-20} \text{ m}^2$$

$$r = 1.29 \times 10^{-10} \text{ m}$$

5. 有三个穿黄色、两个穿灰色、一个穿蓝色制服的人一起列队。

(1) 试问有多少种队形？

(2) 现设穿黄色制服的人有三种徽章可任取一种佩带，穿灰色的有两种徽章，穿蓝色的有四种徽章，在此种情况下又有多少种队形？

[解] (1) 这相当于 6 个三种不同颜色球的全排列。6 个球的全排列共有 $6!$ 种排法，但其中 3 个黄球交换位置的排列法 ($3!$ 种) 属于同一种 (不构成新花样)，应在 $6!$ 个总排列数中扣除 (除以 $3!$)，同理还应除以 $2!$ 和 $1!$ 。此种情况可视为可别粒子按非简并能级的某种分布方式的微观状态数。

$$n_1 = 3, n_2 = 2, n_3 = 1$$

$$N = n_1 + n_2 + n_3 = 6$$

$$\text{队形数} = \frac{N!}{\prod_i n_i!} = \frac{6!}{3! 2! 1!} = 60$$

(2) 此种情况相当于可别粒子按简并能级某种分布方式的微观状态数。

$$n_1 = 3, n_2 = 2, n_3 = 1$$

$$g_1 = 3, g_2 = 2, g_3 = 4$$

$$\text{队形数} = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} = 6! \cdot \frac{3^3}{3!} \cdot \frac{2^2}{2!} \cdot \frac{4^1}{1!}$$

$$= 25920$$

6. 假设某个分子所允许的能级为 $0, \epsilon, 2\epsilon$ 和 3ϵ ，能级是非简并的。

(1) 试问由 6 个这样的可别粒子组成的系统，当系统的总能量为 3ϵ 时，共有多少种分布类型？每种分布类型的概率是多少？

(2) 若第 0 能级和 ϵ 能级是非简并的，而 2ϵ 和 3ϵ 能级的简并度分别为 6 和 10，每种分布类型的概率又如何？

[解] (1) 共有 A, B, C 三种分布类型, 每种分布类型满足约束条件:

$$U = \sum_i n_i \epsilon_i = 3\epsilon$$

$$N = \sum_i n_i = 6$$

能级	分布类型		
	A	B	C
3ϵ	1	0	0
2ϵ	0	1	0
ϵ	0	1	3
0	5	4	3

每种分布类型的微观状态数由 $W = N! \prod_i \frac{1}{n_i!}$ 计算。

$$W_A = \frac{6!}{5! 1!} = 6$$

$$W_B = \frac{6!}{4! 1! 1!} = 30$$

$$W_C = \frac{6!}{3! 3!} = 20$$

总微观状态数

$$\Omega = \sum_j W_j = W_A + W_B + W_C = 56$$

各种分布类型的概率

$$P_A = \frac{6}{56} = \frac{3}{28}, P_B = \frac{30}{56} = \frac{15}{28}, P_C = \frac{20}{56} = \frac{5}{14}$$

(2) 用 $W = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$ 计算每种分布类型的微观状态数。这里 $g_0 = 1, g_\epsilon = 1, g_{2\epsilon} = 6,$

$g_{3\epsilon} = 10$ 。

$$W_A = 6! \cdot \frac{1^5 \times 10^1}{5! 1!} = 60$$

$$W_B = 6! \cdot \frac{1^4 \times 1^1 \times 6^1}{4! 1! 1!} = 180$$

$$W_C = 6! \cdot \frac{1^3 \times 1^3}{3! 3!} = 20$$

总微观状态数

$$\Omega = \sum_j W_j = W_A + W_B + W_C = 260$$

各种分布类型的概率

$$P_A = \frac{60}{260} = \frac{3}{13}, P_B = \frac{180}{260} = \frac{9}{13}, P_C = \frac{20}{260} = \frac{1}{13}$$

7. 设有一座 10 层楼宿舍, 每一层有一万个编号房间, 楼内共住 100 人, 每层分住 10 人。

- (1) 如果不考虑这 100 人的姓名, 每个房间所住人数不限, 住法数目为多少?
- (2) 如果不考虑这 100 人的姓名, 每个房间至多住一个人时, 则住法数目是多少?
- (3) 如果考虑这 100 人的姓名, 上述两种情况的住法如何修正?
- (4) 比较分析(1)与(2)两种住法。

【解】 (1) 每层住人数 $n_i = 10$, 每层有房间 $g_i = 10000$ 个。把 10 个人分配在 10000 个房间中的方式数, 相当于把 10 个人与分隔 10000 个房间的 $(10000 - 1)$ 个间壁排成一列的方式数。由于 10 个人不计姓名, 即不可分辨, 相互调换位置的 $10!$ 种排列不会构成新的排列方式, 故以 $10!$ 除之。同理, $(10000 - 1)$ 个间壁互换位置也不产生新的排列方式, 故再以 $(10000 - 1)!$ 除之。这样, 每一层的住法数目为

$$\frac{(10000 + 10 - 1)!}{10! (10000 - 1)!}$$

因每层住法是互为独立事件, 且每一层都相同, 故总住法数为

$$\left[\frac{(10 + 10000 - 1)!}{10! (10000 - 1)!} \right]^{10} = \left[\frac{10009!}{10! 9999!} \right]^{10} = \prod_{10} \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!}$$

(2) 若每个房间最多只住一个人, 每层住 10 人需 10 个房间, 这相当于从每层 10000 个房间中选出 10 个房间的选法数。

$$C_{g_i}^{n_i} = C_{10000}^{10} = \frac{10000!}{10! (10000 - 10)!}$$

总住法数为

$$\left[\frac{10000!}{10! (10000 - 10)!} \right]^{10} = \left[\frac{10000!}{10! 9990!} \right]^{10} = \prod_{10} \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!}$$

(3) 如果考虑这 100 人的姓名, 上述两种情况的住法将会改变。

每个房间最多住 1 人时, 10 个人在 10 个房间的住法为 $10!$, 100 个人分到 10 层楼的分法为 $\frac{100!}{(10!)^{10}}$, 从 10000 个房间中挑选 10 个房间住人的挑法为

$$C_{10000}^{10} = \frac{10000!}{10! 9990!}$$

总住法数为

$$\frac{100!}{(10!)^{10}} \left[\frac{10000!}{10! 9990!} \times 10! \right]^{10} = 100! \left[\frac{10000!}{10! 9990!} \right]^{10} = N! \prod_{10} \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!}$$

每个房间所住人数不限时,100 个人分到 10 层楼的分法为 $\frac{100!}{(10!)^{10}}$,10 个人在 10 000 个房间中的住法为 $(10\,000)^{10}$,今有 10 层楼,住法为 $[(10\,000)^{10}]^{10}$ 。

总住法数为

$$\frac{100!}{(10!)^{10}} \times [(10\,000)^{10}]^{10} = 100! \left[\frac{(10\,000)^{10}}{10!} \right]^{10} = N! \prod_{i=1}^{10} \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

(4) 比较(1)、(2)两种住法:

$$\frac{\text{住法(2)}}{\text{住法(1)}} = \frac{\left[\frac{10\,000!}{9\,990!} \right]^{10}}{\left[\frac{10\,009!}{10! \cdot 9\,999!} \right]^{10}} \approx (0.999)^{10} \approx 0.990$$

两种住法基本等同。第二种住法是第一种全部住法中的一种,即属于均匀分布(每房间只 1 人)的这种,故第二种住法包括在第一种中,且处于绝对优势。

8. 在体积 V 中含有 N_A 个 A 分子和 N_B 个 B 分子,打开阀门后有 M 个分子流出去。在 M 个分子中有 m_A 个 A 分子和 m_B 个 B 分子的概率是多少?

[解] 由 N_A 个 A 分子中取出 m_A 个 A 分子的方式数为

$$\frac{N_A!}{m_A! (N_A - m_A)!}$$

由 N_B 个 B 分子中取出 m_B 个 B 分子的方式数为

$$\frac{N_B!}{m_B! (N_B - m_B)!}$$

由 $(N_A + N_B)$ 个分子中取出 M 个分子的方式数是

$$\frac{(N_A + N_B)!}{M! (N_A + N_B - M)!}$$

所以,对于指定一种取法 M ,同时含有 m_A 个 A 和 m_B 个 B 的概率是

$$P = \frac{\frac{N_A!}{m_A! (N_A - m_A)!} \cdot \frac{N_B!}{m_B! (N_B - m_B)!}}{\frac{(N_A + N_B)!}{M! (N_A + N_B - M)!}}$$

9. 今有 5 个可别粒子 a, b, c, d, e 组成的系统,其总能量 $U = 20 kT$ (k 为玻耳兹曼常数)。若粒子能量的可能值 ϵ_i / kT 分别为 0, 2, 4, 6, 则

(1) 试问该系统有哪几种分布方式,每种分布方式的微观状态数是多少(设各能级非简并)?

(2) 若各能级 ϵ_i 的简并度分别为 $g_0 = 1, g_1 = 2, g_2 = 3$ 及 $g_3 = 2$,试求粒子的配分函数 q 及系统的配分函数 $q_{\text{系统}}$ 之值。

[解] (1) 各种分布方式要满足约束条件:

$$U = \sum_i n_i \epsilon_i = 20 \text{ kT}$$

$$N = \sum_i n_i = 5$$

分布方式(共 5 种)及其微观状态数列于下表:

能级 ϵ_i/kT	分布方式				
	A	B	C	D	E
$\epsilon_3/kT=6$	0	1	2	2	3
$\epsilon_2/kT=4$	5	3	1	2	0
$\epsilon_1/kT=2$	0	1	2	0	1
$\epsilon_0/kT=0$	0	0	0	1	1
微观状态数 W	1	20	30	30	20

据 $W = \frac{N!}{\prod_i n_i!}$ 可求每种分布方式的微观状态数

$$W_A = \frac{5!}{0! 0! 5! 0!} = 1$$

$$W_B = \frac{5!}{0! 1! 3! 1!} = 4 \times 5 = 20$$

$$W_C = \frac{5!}{0! 2! 1! 2!} = 30$$

$$W_D = \frac{5!}{1! 0! 2! 2!} = 30$$

$$W_E = \frac{5!}{1! 1! 0! 3!} = 20$$

(2)

$$\begin{aligned} q &= \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} \\ &= g_0 e^{-\epsilon_0/kT} + g_1 e^{-\epsilon_1/kT} + g_2 e^{-\epsilon_2/kT} + g_3 e^{-\epsilon_3/kT} \\ &= 1 \times e^0 + 2 \times e^{-2} + 3 \times e^{-4} + 2 \times e^{-6} \\ &= 1.331 \end{aligned}$$

$$q_{\text{系统}} = q^N = (1.331)^5 = 4.177$$

10. 设有一极大数目三维平动子组成的粒子系统,运动于边长为 a 的立方容器中。系统的体积、粒子质量和温度有如下关系:

$$\frac{h^2}{8ma^2} = 0.1 \text{ kT}$$

计算平动量子数 $n_1=1, n_2=2, n_3=3$ 的能级和 $n_1=n_2=n_3=1$ 的能级上粒子分布数的比值。

[解] 根据玻耳兹曼分布定律,两能级上粒子数之比

$$\begin{aligned}\frac{n_i}{n_j} &= \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{g_j e^{-\epsilon_j/kT}} \\ \epsilon_i(1,2,3) &= \frac{h^2}{8ma^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \\ &= \frac{h^2}{8ma^2}(1^2 + 2^2 + 3^2) = \frac{h^2}{8ma^2} \times 14 \\ &= 0.1kT \times 14 = 1.4kT \\ g_i &= 6\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\epsilon_j(1,1,1) &= \frac{h^2}{8ma^2}(1^2 + 1^2 + 1^2) = 0.1kT \times 3 \\ &= 0.3kT \\ g_j &= 1\end{aligned}$$

则

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{6 \times e^{-1.4}}{1 \times e^{-0.3}} = 1.99 \approx 2$$

11. 试证明

(1) 对 N 个独立子的定位系, 系统的微观状态数与粒子的配分函数间的关系为

$$\Omega = q^N e^{U/kT}$$

(2) 对 N 个独立子的非定位系, 其关系则为

$$\Omega = \left(\frac{q}{N}\right)^N e^N e^{U/kT}$$

[解] (1) 能级简并的独立可别粒子系的总微观状态数

$$\Omega = \sum_{(U, N)} W_D = N! \sum_{(U, N)} \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

玻耳兹曼分布(最概然分布)的微观状态数

$$W_{\max} = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i^*}}{n_i^*!}$$

虽然 $\Omega \neq W_{\max}$, 但 $\ln \Omega \approx \ln W_{\max}$, 即

$$\ln \Omega = \ln N! + \ln \prod_i \frac{g_i^{n_i^*}}{n_i^*!}$$

用斯特林公式展开得

$$\begin{aligned}\ln \Omega &= N \ln N - N + \sum_i n_i^* \ln g_i - \sum_i \ln n_i^*! \\ &= N \ln N - N + \sum_i n_i^* \ln g_i - \sum_i n_i^* \ln n_i^* + \sum_i n_i^* \\ &= N \ln N + \sum_i n_i^* \ln g_i - \sum_i n_i^* \ln n_i^*\end{aligned}\quad (1)$$

将玻耳兹曼分布公式